

Agrochemische Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue agrochemische Formulierungen auf Basis von Ethylen-diaminalkoxylat-Derivat-Emulgatoren, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen, und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

Es sind bereits zahlreiche Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln bekannt, bei denen in dem emulgierbaren Konzentrat (EC-Formulierung) ein nicht wasserlöslicher Wirkstoff zusammen mit einem wasserlöslichen Lösungsmittel enthalten ist. Als Lösungsmittel für einen Wirkstoff wurden beispielsweise N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet.

Bei der Anwendung wird das Konzentrat mit Wasser verdünnt.

Nachteilig bei den bekannten Formulierungen ist, dass bei der Anwendung sowohl das wasserlösliche Lösungsmittel ins Wasser diffundiert als auch Wasser in das emulgierte Öltröpfchen, bestehend aus Lösungsmittel und Wirkstoff, hineindiffundiert. Dadurch wird die Suspension bzw. die Emulsion destabilisiert und der Wirkstoff kristallisiert aus der wässrigen gebrauchsfertigen Emulsion oder Suspension (Spritzbrühe) aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine Formulierung zu finden, die das Verdünnen der wässrigen gebrauchsfertigen Emulsion oder Suspension mit Wasser ermöglicht, ohne dass der Wirkstoff auskristallisiert.

Es wurden nun neue agrochemische Formulierungen gefunden, die

- a) mindestens einen agrochemischen Wirkstoff,
- b) gegebenenfalls einen Penetrationsförderer,
- c) gegebenenfalls einen Emulgator,
- d) gegebenenfalls Zusatzstoffe,
- e) γ -Butyrolacton und
- f) mindestens eine Verbindung enthalten, die als Emulsionsstabilisator und/oder als Kristallisationsinhibitor wirkt.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen herstellen lassen, in dem man

- mindestens einen agrochemischen Wirkstoff,
- gegebenenfalls mit einem Penetrationsförderer,
- gegebenenfalls mit einem Emulgator,
- gegebenenfalls mit Zusatzstoffen,
- γ -Butyrolacton sowie mit
- einer Verbindung vermischt, die als Emulsionsstabilisator und/oder als Kristallisationsinhibitor wirkt.

Schließlich wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum eignen.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen im Gegensatz zu den bekannten Formulierungen nicht auskristallisieren. Insbesondere das Vorhandensein von γ -Butyrolacton als Lösungsmittel und von Ethylenediaminkoxylat-Derivaten, wie z.B. Synperonic T/304[®], als Emulsions-Stabilisator und Kristallisationsinhibitor, verhindert das Auskristallisieren der Wirkstoffe in der Spritzbrühe.

Neben dem Vorteil, dass in den erfindungsgemäßen Formulierungen Wirkstoffe, mit sehr geringer Wasserlöslichkeit beim Verdünnen mit Wasser eine verminderte Neigung zur Kristallisation zeigen, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen durch eine Reihe von weiteren Vorteilen aus. So tritt beim Vermischen der erfindungsgemäßen Formulierungen mit Wasser nur eine sehr geringe Schaumbildung auf. Weiterhin begünstigen die Formulierungen die biologische Wirksamkeit der enthaltenen aktiven Komponenten. Zudem wird bei den erfindungsgemäßen Formulierungen eine erhöhte Lagerstabilität erreicht, die aufgrund der Inkompatibilität der Wirkstoffe ansonsten nicht erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise agrochemische Formulierungen, die

- a) mindestens einen agrochemischen Wirkstoff,
- b) gegebenenfalls einen Penetrationsförderer,
- c) gegebenenfalls einen Emulgator,
- d) gegebenenfalls Zusatzstoffe,

- e) γ -Butyrolacton und
- f) mindestens einen Ethyldiaminalkoxylat-Derivat-Emulgator enthalten.

Besonders bevorzugt sind agrochemische Formulierungen, die

- a) mindestens einen agrochemischen Wirkstoff,
- b) gegebenenfalls einen Penetrationsförderer,
- c) gegebenenfalls einen Emulgator,
- d) gegebenenfalls Zusatzstoffe,
- e) γ -Butyrolacton und
- f) Synperonic T/304[®] enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe. Unter agrochemischen Wirkstoffen sind hierbei alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Pflanzennährstoffe und Repellents.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoro-methoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl) acetamid; 8-Hydroxychinolin-sulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP),

Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrition, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,

Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,

Guazatine,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,

Kasugamycin, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfo-carb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,

Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon,

Quintozen (PCNB),

Tebuconazol, Tecloftalam, Techazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram,

8-tert.-Butyl-2-(N-ethyl-N-n-propyl-amino)-methyl-1,4-dioxa-spiro-[4,5]decan,

N-(R)-[1-(4-Chlorphenyl)-ethyl]-2,2-dichlor-1-ethyl-3-t-methyl-1r-cyclopropancarbonsäureamid
(Diastereomerengemisch oder einzelne Isomere),

[2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl]-carbaminsäure-1-methylethylester,

1-Methyl-cyclohexyl-1-carbonsäure-(2,3-dichlor-4-hydroxy)-anilid,

2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion,

1-(3,5-Dimethyl-isoxazol-4-sulfonyl)-2-chlor-6,6-difluor-[1,3]-dioxolo-[4,5-f]-benzimidazol und
(5,6-Dihydro-1,4,2-dioxazin-3-yl)-{2-[[6-(2-chlor-phenoxy)-5-fluor-4-pyrimidinyl]-oxy]phenyl}-methanon-O-methyloxim.

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidophos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,

Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucyclouron, Flucythrinate, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoate, Pyrimetanil, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylilcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcabonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dichlorprop und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-

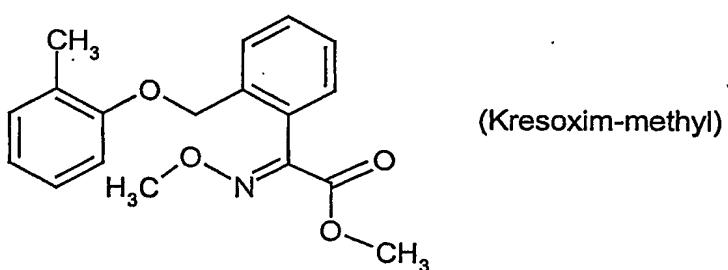
ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carbox-amid, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

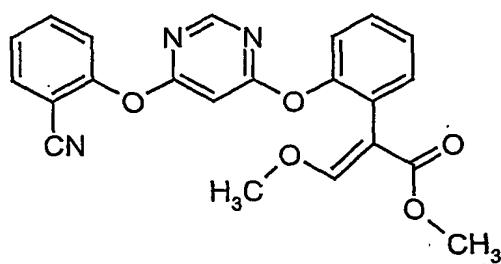
Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

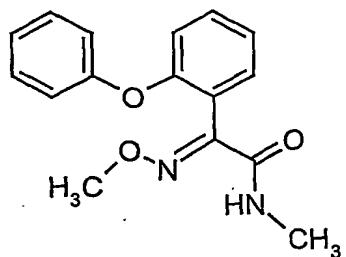
Als Beispiele für Repellents seien Diethyltolylamid, Ethylhexandiol und Butopyronoxyl genannt.

Bevorzugte Beispiele für Fungizide sind die Strobilurin-Fungizide, wie z.B.

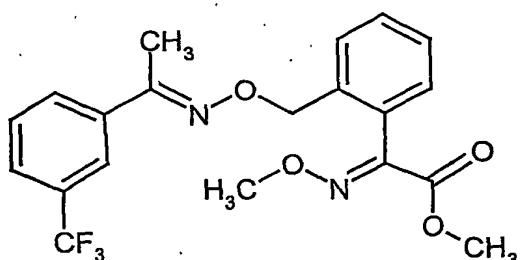




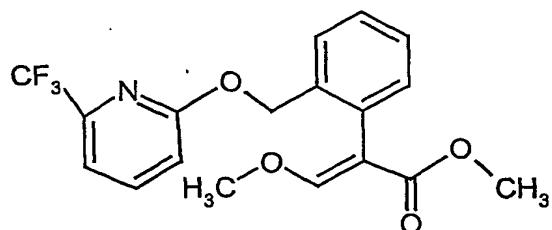
(Azoxystrobin)



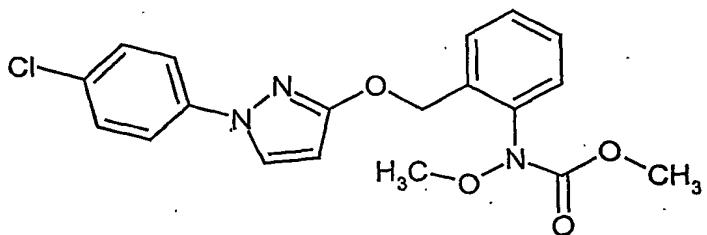
(Metominostrobin)



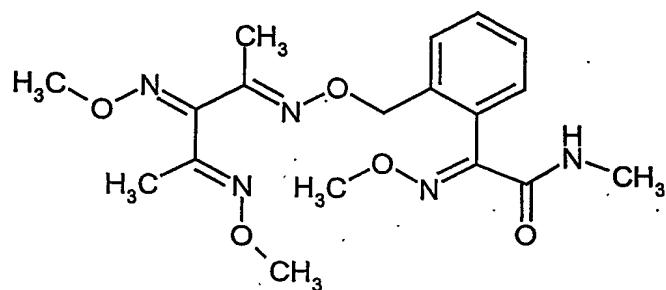
(Trifloxystrobin)



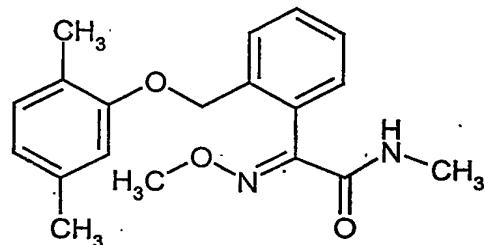
(Picoxystrobin)



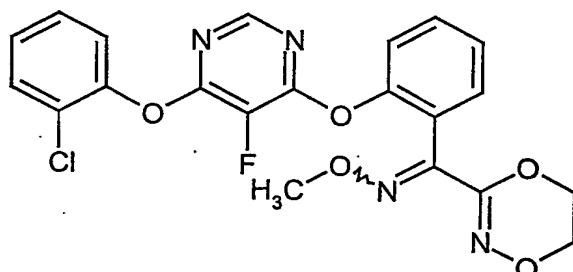
(Pyraclostrobin)



(Orysastrobin)

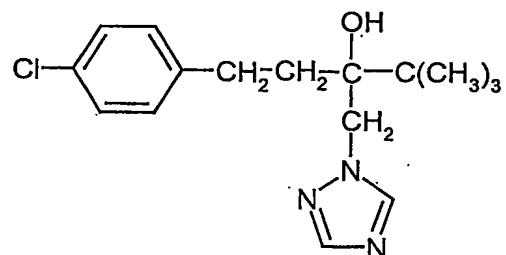


und

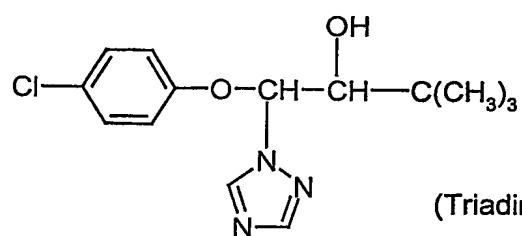


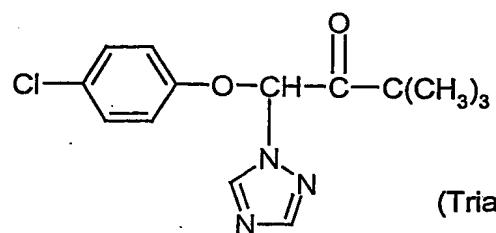
(Fluoxastrobin)

5 sowie die Azolfungizide, wie z.B.

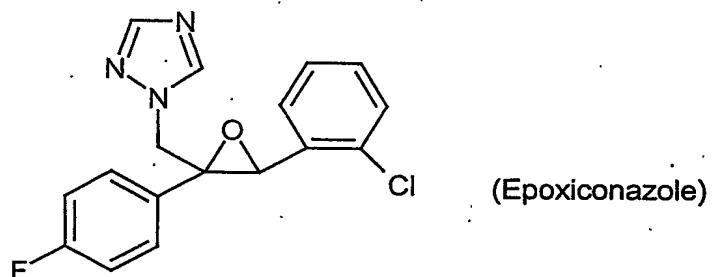


(Tebuconazole)

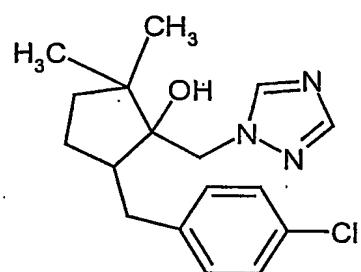




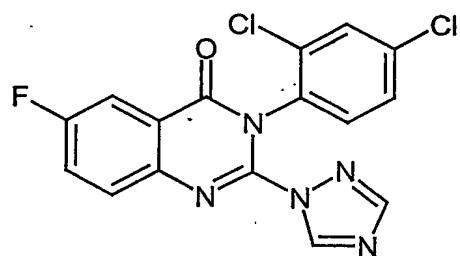
(Triadimefon)



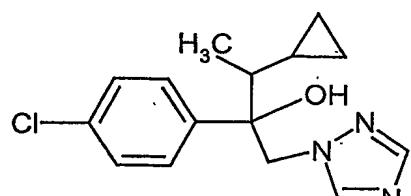
(Epoxiconazole)



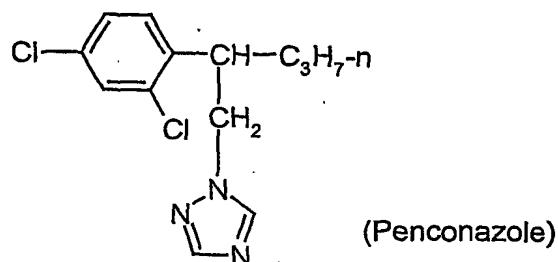
(Metconazole)



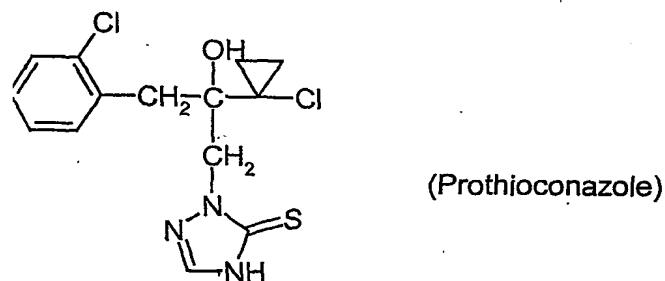
(Fluquinconazole)



(Cyproconazole)



und

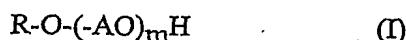


Als bevorzugte Beispiele für Fungizide seien Prothioconazole, Fluoxastrobin und Trifloxystrobin genannt.

Besonders bevorzugt sind Prothioconazole und Fluoxastrobin.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen gegebenenfalls Penetrationsförderer. Als Penetrationsförderer kommen im vorliegenden Zusammenhang alle diejenigen Substanzen in Betracht, die üblicherweise eingesetzt werden, um das Eindringen von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen zu verbessern.

Bevorzugt sind Alkanol-alkoxylate der Formel



in welcher

- R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,
- AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten steht und
- m für Zahlen von 2 bis 30 steht.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanolalkoxylate der Formel



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für $-CH_2-CH_2-O-$ steht und

n für Zahlen von 2 bis 20 steht.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-alkoxylate der Formel



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für $-CH_2-CH_2-O-$ steht,

PO für $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ steht,

p für Zahlen von 1 bis 10 steht und

q für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für $-CH_2-CH_2-O-$ steht,

PO für $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ steht,

r für Zahlen von 1 bis 10 steht und

s für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel



in welcher

t für Zahlen von 8 bis 13 steht

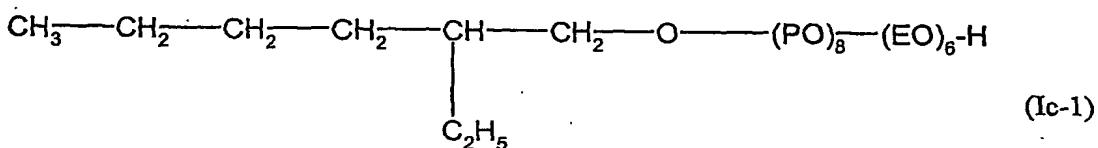
und

u für Zahlen von 6 bis 17 steht.

In den zuvor angegebenen Formeln steht

R vorzugsweise für Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Octyl, i-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Nonyl, i-Nonyl, Decyl, n-Dodecyl, i-Dodecyl, Lauryl, Myristyl, i-Tridecyl, Trimethyl-nonyl, Palmityl, Stearyl oder Eicosyl.

Als Beispiel für ein Alkanol-Alkoxylat der Formel (Ic) sei 2-Ethyl-hexyl-alkoxylat der Formel



genannt, in welcher

EO für $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ steht,

PO für $\text{---CH}_2\text{-CH}\left(\text{CH}_3\right)\text{-O-}$ steht und

die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen.

Besonders bevorzugte Alkanol-Alkoxylate der Formel (Id) sind Verbindungen dieser Formel, in denen

t für Zahlen von 9 bis 12 steht und

u für Zahlen von 7 bis 9 steht.

Die Alkanol-Alkoxylate sind durch die obigen Formeln allgemein definiert. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Gemische von Stoffen des angegebenen Typs mit unterschiedlichen Kettenlängen. Für die Indices errechnen sich deshalb Durchschnittswerte, die auch von ganzen Zahlen abweichen können.

Beispielhaft genannt sei Alkanol-Alkoxylat der Formel (Id), in welcher

t für den Durchschnittswert 10,5 steht und

u für den Durchschnittswert 8,4 steht.

Die Alkanol-Alkoxylate der angegebenen Formeln sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. WO 98-35 553, WO 00-35 278 und EP-A 0 681 865).

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen Formulierhilfsmittel in Frage, wie z.B. organische Solventien, Entschäumer, Dispergiermittel, Konservierungsmittel, Zitronensäure und ihre Hydrate, Farbstoffe, Füllstoffe und auch Wasser.

Als Entschäumer kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene Entschäumer in Frage. Beispielhaft genannt seien Silikonöle, Dispersionen von Silikonölen, Magnesiumstearat, Phosphin- und Phosphonsäuren. Besonders bevorzugt ist Fluowet PL 80®.

Als organische Solventien kommen dabei alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht, welche die eingesetzten agrochemischen Wirkstoffe gut lösen. Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso®, Mineralöle, wie Testbenzin, Petroleum, Alkylbenzole und Spindelöl, weiterhin Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid und Dichlormethan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, ferner Lactone, wie Butyrolacton, außerdem Lactame, wie N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, und auch Alkancarbonsäureamide, wie Decancarbonsäure-dimethylamid und Octancarbonsäure-dimethylamid, sowie Dimethylformamid. Bevorzugt sind wasserlöslichen Lösungsmittel wie zum Beispiel N-Methylpyrrolidon und DMSO. Besonders bevorzugt ist γ -Butyrolacton.

Als Emulgatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Ethylenoxid- Propylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, weiterhin Fettsäureester, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, ethoxylierte Arylalkylphenole, wie zum Beispiel Tristyryl-phenol-ethoxylat mit durchschnittlich 16 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylphenol-ethoxylate bzw. -ethoxy- und -propoxylate. Besonders bevorzugt sind Tristryl-phenol-alkoxylate. Ganz besonders bevorzugt sind Tristyryl-phenol-ethoxylate zusammen mit Tristyryl-phenol-ethoxy-propoxylaten.

Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise in Pflanzenschutzmitteln für diesen Zweck eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien neben den oben unter Emulgatoren genannten Beispielen natürliche und synthetische, wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Co-Polymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Co-Polymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester.

Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol® und Proxel®.

Als Farbstoffe kommen alle für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln üblichen anorganischen oder organischen Farbstoffe in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente.

Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide mit einer mittleren Teilchengröße von 0,005 bis 5 µm, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2 µm. Beispielhaft erwähnt seien Siliziumdioxid, sogenannte hochdisperse Kiesel säure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate und Alumosilikate.

Als Verbindungen, die als Emulsions-Stabilisatoren und/oder Kristallisatoreninhibitoren wirken, kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzte Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Ethylenediaminalkoxylat-Derivate. Besonders bevorzugt ist das Ethylenediaminalkoxylat mit dem Handelsnamen Synperonic T/304® der Fa. Uniqema.

Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Formulierungen innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. So liegen die Konzentrationen

- an agrochemischen Wirkstoffen im Allgemeinen zwischen 1 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 30 Gew.-%,
- an Penetrationsförderern im Allgemeinen zwischen 0 und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 25 Gew.-%,
- an Emulgator im Allgemeinen zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 25 Gew.-%,
- an Zusatzstoffen im Allgemeinen zwischen 0 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 2 Gew.-%,
- an Verbindungen, die als Emulsions-Stabilisatoren und/oder Kristallisationsinhibitoren wirken im Allgemeinen zwischen 5 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.-%,
- an γ -Butyrolacton im Allgemeinen zwischen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 50 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen erfolgt in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Handelt es sich bei dem agrochemischen Wirkstoff um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen entweder in fein gemahlener Form oder in Form einer Lösung oder Suspension in einem organischen Solvens ein. Ist der agrochemische Wirkstoff flüssig, so erübrigt sich häufig die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Es ist außerdem möglich, einen festen agrochemischen Wirkstoff in Form einer Schmelze einzusetzen.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im Allgemeinen so vor, dass man den Penetrationsförderer mit einem oder mehreren Wirkstoffen sowie gegebenenfalls mit Zusatzstoffen, dem Emulsions-Stabilisator/Kristallisationsinhibitor und γ -Butyrolacton vermischt. Die Reihenfolge, in der die Komponenten miteinander vermischt werden, ist beliebig. In einer bevorzugten Variante geht man jedoch so vor, dass man den Emulsions-Stabilisator/Kristalli-

sationsinhibitor Synperonic T/304® mit einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen sowie mit weiteren Zusatzstoffen vermischt und die so entstehende Vormischung in Wasser dispergiert, so dass man Emulsionen, Suspensionen oder Lösungen erhält.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen übliche Geräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen können in den für Flüssigpräparate üblichen Zubereitungsformen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser ausgebracht werden, also z.B. als Emulsionen, Suspensionen oder Lösungen. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Formulierungen lassen sich agrochemische Wirkstoffe in besonders vorteilhafter Weise auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringen.

Dabei wird die Kristallisationsneigung fester Wirkstoffe in der Spritzbrühe deutlich herabgesetzt wodurch die unproblematische Applikationsfähigkeit gewährleistet wird.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele limitiert.

Herstellungsbeispiele

Die nachstehende Tabelle erläutert die in den Beispielen eingesetzten Komponenten.

% w/w	Chemische Bezeichnung der Komponente	Funktion	Bezugsquelle
5-15	Fluoxastrobin	Wirkstoff	Bayer CropScience AG
5-20	Prothioconazole	Wirkstoff	Bayer CropScience AG
0-10	Trifloxystrobin	Wirkstoff	Bayer CropScience AG
10-25	2-Ethylhexanolalkoxylat	Penetrationsförderer	Bayer AG
10-25	Tristyrylphenolalkoxylate	Emulgator	Bayer AG
5-15	Synperonic T/304®	Emulsions-Stabilisator/Kristallisationsinhibitor Ethyldiaminalkoxylat	Fa. Uniqema
0-2	Zitronensäure-Monohydrat oder wasserfreie Zitronensäure	pH-Stabilisator	
0-0.1	Fluowet PL 80®	Entschäumer	Fa. Clariant GmbH
20-70	δ-Butyrolacton	Lösungsmittel	

Beispiel 1

Eine Mischung bestehend aus

8.7 g Fluoxastrobin
8.7 g Prothioconazole
15 g 2-Ethylhexanolalkoxylat
15 g Tristyrylphenol-ethoxy-propoxylat
5 g Tristyrylphenolethoxylat
10 g Synperonic T/304® und
37.6 g δ-Butyrolacton

wurde gemischt und die so entstehende Vormischung in Wasser dispergiert, so dass man eine Emulsion erhält. Die Kristallisation des Produkts aus der Spritzbrühe wurde beobachtet und verglichen.

Beispiel 2

Eine Mischung bestehend aus

6.5 g Fluoxastrobin
6.5 g Trifloxytrobim
12.9 g Prothioconazole
12 g 2-Ethylhexanolalkoxylat
12 g Tristyrylphenol-ethoxy-propoxylat
4.5 g Tristyrylphenolethoxylat
8 g Synperonic T/304® und
37.6 g δ-Butyrolacton

wurde gemischt und die so entstehende Vormischung in Wasser dispergiert, so dass man eine Emulsion erhält.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

Eine Mischung bestehend aus

8.7 g Fluoxastrobin
8.7 g Prothioconazole
15 g 2-Ethylhexanolalkoxylat
15 g Tristyrylphenol-ethoxy-propoxylat

15 g Tristyrylphenol-ethoxy-propoxylat
5 g Tristyrylphenolethoxylat
47.6 g δ -Butyrolacton

wurde gemischt und die so entstehende Vormischung in Wasser dispergiert, so dass man eine Emulsion erhält. Die Kristallisation des Produkts aus der Spritzbrühe wurde beobachtet und verglichen.

Kristallisationstest / Applikationstest

Die Applikationseigenschaften der Formulierungen können in handelsüblichen Feldspritzen mit unterschiedlichen Filter-Düsen-Kombinationen geprüft werden.

Dazu werden die Formulierungen im Spritztank der Feldspritze mit Wasser verdünnt, wobei sich die sogenannte Spritzbrühe, in diesem Fall eine Emulsion, bildet. Von den erfindungsgemäßen Formulierungen werden 1.5 l des Emulsionskonzentrates mit 200 l Wasser verdünnt.

Die so erhaltenen Spritzbrühen werden bis zur vollständigen Entleerung des Spritztanks ausgespritzt. Diese Applikation erfolgt dann insgesamt zwölf mal hintereinander.

Zwischen der 5. und 6. Applikation wird die Spritzbrühe 24 Stunden und zwischen der 9. und 10. Applikation 72 Stunden ungerührt stehen gelassen. Nach der 12. Applikation werden die Filter und Düsen der Feldspritze ausgebaut und hinsichtlich möglicher Ablagerungen und Verstopfungen überprüft.

Kristallisationstest / Applikationstest mit Beispiel 1

Die erfindungsgemäße Formulierung des Beispiels 1 zeigte nach 12 Applikationen (12 mal 1.5 L Formulierung + 200 l Wasser) ohne zwischenzeitige Reinigung des Spritztanks eine maximale Filterbelegung bei einem 80 mesh Düsenfilter von bis zu 10 % und bei einem 50 mesh Düsenfilter von ca. 1 %.

Kristallisationstest / Applikationstest mit Beispiel 3

Das Vergleichsbeispiel 3 zeigte bei dem gleichen Applikationstest mit der Feldspritze nach der 12. Applikation eine maximale Filterbelegung bei einem 80 mesh Düsenfilter von bis zu 90 % und bei einem 50 mesh Düsenfilter von ca. 25 %.

Derartige Filterbeläge der Düsenfilter bedeuten schon eine signifikante Beeinträchtigung bei der Applikation der Spritzbrühe. Bei diesen Filterbelägen vor der Spritzdüse fällt der Spritzfächter

(Winkel mit dem der Spritznebel aus der Spritzdüse austritt) zusammen und eine völlige Verstopfung des Düsenfilters, so dass gar kein Produkt mehr aus der Spritzdüse austreten kann, steht unmittelbar bevor. Die erfindungsgemäße Formulierung des Beispiels 1 zeigt dagegen keinerlei Beeinträchtigungen.

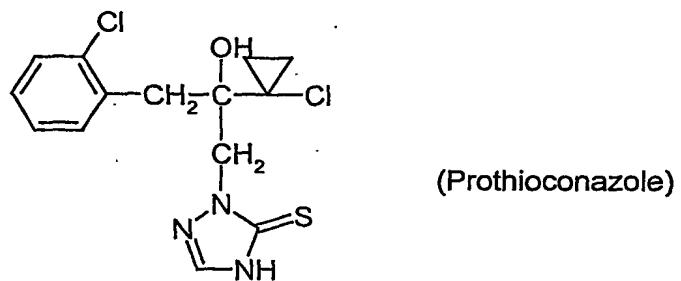
Patentansprüche

1. Formulierung enthaltend

- a) mindestens einen agrochemischen Wirkstoff,
- b) gegebenenfalls einen Penetrationsförderer,
- c) gegebenenfalls einen Emulgator,
- d) gegebenenfalls Zusatzstoffe,

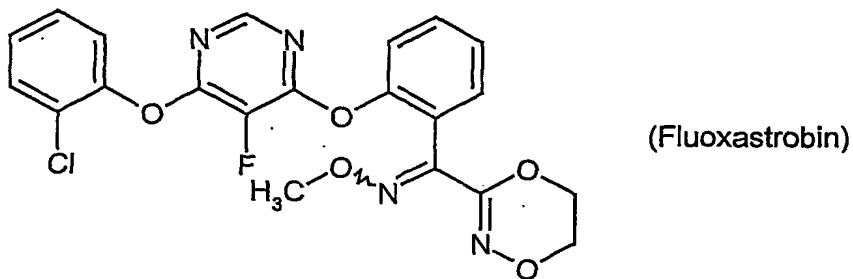
dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung γ -Butyrolacton und mindestens eine Verbindung enthält, die als Emulsionsstabilisator und / oder als Kristallisationsinhibitor wirkt.

- 2. Formulierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung mindestens einen Ethyldiaminalkoxylat-Derivat-Emulgator enthält.
- 3. Formulierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung Synperonic T/304[®] enthält.
- 4. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemischer Wirkstoff die Verbindung der Formel



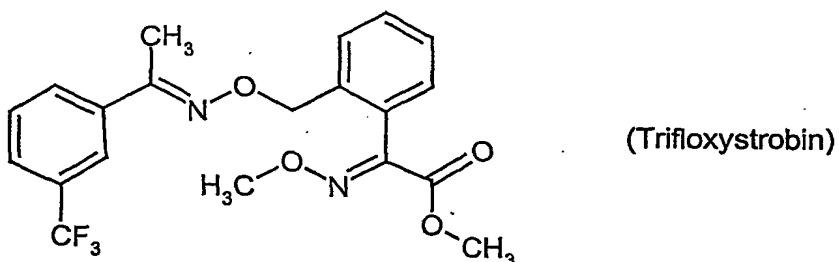
enthalten ist.

- 5. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemischer Wirkstoff die Verbindung der Formel



enthalten ist.

6. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemischer Wirkstoff die Verbindung der Formel



enthalten ist.

7. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemische Wirkstoffe Fluoxastrobin und Prothioconazole enthalten sind.

8. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als agrochemische Wirkstoffe Fluoxastrobin und Trifloxystrobin enthalten sind.

9. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

- mindestens einen agrochemischen Wirkstoff,
- gegebenenfalls mit einem Penetrationsförderer,
- gegebenenfalls mit einem Emulgator,
- gegebenenfalls mit Zusatzstoffen,
- γ -Butyrolacton sowie mit

- 24 -

- einer Verbindung vermischt, die als Emulsionsstabilisator und/oder als Kristallisationsinhibitor wirkt.

Verwendung von agrochemischen Formulierungen gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenden agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/02 A01N25/04 A01N43/653 A01N43/54 A01N37/50
 // (A01N43/653, 43:54, 43:26, 37:50, 25:04, 25:02), (A01N43/54, 43:26, 37:50
 25:04, 25:02), (A01N37/50, 43:26, 25:04, 25:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 933 025 A (AMERICAN CYANAMID CO) 4 August 1999 (1999-08-04) page 2, line 22 - line 26 page 2, line 45 - line 46 page 2, line 57 page 3, line 16 page 5, line 30 - line 40 page 6, line 2 page 6, line 6 examples 1-14 ----- -/-	1-3, 6, 9, 10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- °A° document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- °E° earlier document but published on or after the International filing date
- °L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- °O° document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- °P° document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- °T° later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- °X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- °Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- °&° document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 November 2004

Date of mailing of the International search report

24/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006673

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 281 810 A (AGROLINZ AGRARCHEMIKALIEN) 14 September 1988 (1988-09-14) page 2, line 12 - line 28 page 3, line 2 - line 9 page 4, line 4 page 4, line 9 page 4, line 17 - line 20 page 4, line 27 page 4, line 30 examples 2,12 -----	1-3,9,10
X	EP 0 655 197 A (BAYER AG) 31 May 1995 (1995-05-31) page 2, line 1 - line 3 page 2, line 41 - page 5, line 32 page 10, line 56 - line 58 page 11, line 2 -----	1,4,9,10
X	WO 02/091828 A (ISP INVESTMENTS INC) 21 November 2002 (2002-11-21) page 2, paragraphs 2,5 page 3, line 18 page 7, paragraph 2 -----	1,5,6,9, 10
X	US 5 597 840 A (MOORE CAROLYN E) 28 January 1997 (1997-01-28) example 6 -----	1,9,10
X	US 5 731 264 A (IANNIELLO ROBERT M ET AL) 24 March 1998 (1998-03-24) column 1, line 27 - column 2, line 12 table 1 -----	1,9,10
X	US 4 415 355 A (HALL THOMAS N ET AL) 15 November 1983 (1983-11-15) column 2, line 52 - column 3, line 20 table 1 -----	1,9,10
X	US 2003/083201 A1 (KOBAYASHI MAMORU) 1 May 2003 (2003-05-01) example 3 -----	1,9,10
X	WO 99/65301 A (GUSTAFSON LLC ; UNIROYAL CHEM CO INC (US)) 23 December 1999 (1999-12-23) table 1 -----	1,9,10
X	EP 0 235 773 A (CELAMERCK GMBH & CO KG ; ANDERSONS (US)) 9 September 1987 (1987-09-09) page 25; examples C-35,C-26 -----	1,9,10
X	EP 1 025 757 A (AMERICAN CYANAMID CO) 9 August 2000 (2000-08-09) examples 4,5 -----	1,9,10
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006673

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 023 837 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2 August 2000 (2000-08-02) page 3, line 29 – page 4, line 11 page 7, line 41 – line 43 page 11 – page 12 -----	1,4,9,10
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; S.DUTZMANN ET AL.: "HEC5725: a novel leaf-systemic strobilurin fungicide" XP002304441 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 139:64766 abstract & BCPC CONFERENCE -- PESTS DISEASES, vol. 1, 2002, pages 365-370, -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006673

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0933025	A 04-08-1999	AT 272313 T BR 9900060 A DE 69919046 D1 DK 933025 T3 EP 0933025 A1 JP 11269006 A		15-08-2004 21-03-2000 09-09-2004 06-09-2004 04-08-1999 05-10-1999
EP 0281810	A 14-09-1988	DE 3706237 A1 AU 1346588 A WO 8806406 A1 EP 0281810 A1		08-09-1988 26-09-1988 07-09-1988 14-09-1988
EP 0655197	A 31-05-1995	DE 4424065 A1 AT 167780 T AU 674617 B2 AU 7880794 A BR 9404456 A CN 1108044 A ,B DE 59406366 D1 DK 655197 T3 EP 0655197 A1 ES 2117748 T3 GR 3027662 T3 HU 71631 A2 IL 111625 A JP 7187927 A NZ 264906 A RU 2155482 C2 US 5476845 A ZA 9409053 A		18-05-1995 15-07-1998 02-01-1997 01-06-1995 11-07-1995 13-09-1995 06-08-1998 01-02-1999 31-05-1995 16-08-1998 30-11-1998 29-01-1996 30-10-1998 25-07-1995 28-10-1996 10-09-2000 19-12-1995 20-07-1995
WO 02091828	A 21-11-2002	US 6355675 B1 EP 1395115 A1 WO 02091828 A1		12-03-2002 10-03-2004 21-11-2002
US 5597840	A 28-01-1997	NONE		
US 5731264	A 24-03-1998	AU 4673897 A WO 9816102 A1		11-05-1998 23-04-1998
US 4415355	A 15-11-1983	NONE		
US 2003083201	A1 01-05-2003	JP 2003128501 A		08-05-2003
WO 9965301	A 23-12-1999	AT 258008 T AU 3776999 A CA 2335047 A1 DE 69914327 D1 DK 1087658 T3 EP 1087658 A1 WO 9965301 A1		15-02-2004 05-01-2000 23-12-1999 26-02-2004 10-05-2004 04-04-2001 23-12-1999
EP 0235773	A 09-09-1987	EP 0235773 A1		09-09-1987
EP 1025757	A 09-08-2000	EP 1025757 A1		09-08-2000
EP 1023837	A 02-08-2000	EP 1023837 A2		02-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006673

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N25/02 A01N25/04 A01N43/653 A01N43/54 A01N37/50
 //((A01N43/653, 43:54, 43:26, 37:50, 25:04, 25:02), (A01N43/54, 43:26, 37:50
 25:04, 25:02), (A01N37/50, 43:26, 25:04, 25:02))

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 0 933 025 A (AMERICAN CYANAMID CO) 4. August 1999 (1999-08-04) Seite 2, Zeile 22 – Zeile 26 Seite 2, Zeile 45 – Zeile 46 Seite 2, Zeile 57 Seite 3, Zeile 16 Seite 5, Zeile 30 – Zeile 40 Seite 6, Zeile 2 Seite 6, Zeile 6 Beispiele 1-14</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-3, 6, 9, 10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

8. November 2004

24/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006673

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 281 810 A (AGROLINZ AGRARCHEMIKALIEN) 14. September 1988 (1988-09-14) Seite 2, Zeile 12 - Zeile 28 Seite 3, Zeile 2 - Zeile 9 Seite 4, Zeile 4 Seite 4, Zeile 9 Seite 4, Zeile 17 - Zeile 20 Seite 4, Zeile 27 Seite 4, Zeile 30 Beispiele 2,12 -----	1-3,9,10
X	EP 0 655 197 A (BAYER AG) 31. Mai 1995 (1995-05-31) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 2, Zeile 41 - Seite 5, Zeile 32 Seite 10, Zeile 56 - Zeile 58 Seite 11, Zeile 2 -----	1,4,9,10
X	WO 02/091828 A (ISP INVESTMENTS INC) 21. November 2002 (2002-11-21) Seite 2, Absätze 2,5 Seite 3, Zeile 18 Seite 7, Absatz 2 -----	1,5,6,9, 10
X	US 5 597 840 A (MOORE CAROLYN E) 28. Januar 1997 (1997-01-28) Beispiel 6 -----	1,9,10
X	US 5 731 264 A (IANNIELLO ROBERT M ET AL) 24. März 1998 (1998-03-24) Spalte 1, Zeile 27 - Spalte 2, Zeile 12 Tabelle 1 -----	1,9,10
X	US 4 415 355 A (HALL THOMAS N ET AL) 15. November 1983 (1983-11-15) Spalte 2, Zeile 52 - Spalte 3, Zeile 20 Tabelle 1 -----	1,9,10
X	US 2003/083201 A1 (KOBAYASHI MAMORU) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Beispiel 3 -----	1,9,10
X	WO 99/65301 A (GUSTAFSON LLC ; UNIROYAL CHEM CO INC (US)) 23. Dezember 1999 (1999-12-23) Tabelle 1 -----	1,9,10
X	EP 0 235 773 A (CELAMERCK GMBH & CO KG ; ANDERSONS (US)) 9. September 1987 (1987-09-09) Seite 25; Beispiele C-35,C-26 -----	1,9,10
X	EP 1 025 757 A (AMERICAN CYANAMID CO) 9. August 2000 (2000-08-09) Beispiele 4,5 -----	1,9,10
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006673

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 023 837 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2. August 2000 (2000-08-02) Seite 3, Zeile 29 – Seite 4, Zeile 11 Seite 7, Zeile 41 – Zeile 43 Seite 11 – Seite 12 -----	1, 4, 9, 10
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; S.DUTZMANN ET AL.: "HEC5725: a novel leaf-systemic strobilurin fungicide" XP002304441 gefunden im STN-INTERNATIONAL Database accession no. 139:64766 Zusammenfassung & BCPC CONFERENCE -- PESTS DISEASES, Bd. 1, 2002, Seiten 365-370, -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006673

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0933025	A	04-08-1999		AT 272313 T BR 9900060 A DE 69919046 D1 DK 933025 T3 EP 0933025 A1 JP 11269006 A		15-08-2004 21-03-2000 09-09-2004 06-09-2004 04-08-1999 05-10-1999
EP 0281810	A	14-09-1988		DE 3706237 A1 AU 1346588 A WO 8806406 A1 EP 0281810 A1		08-09-1988 26-09-1988 07-09-1988 14-09-1988
EP 0655197	A	31-05-1995		DE 4424065 A1 AT 167780 T AU 674617 B2 AU 7880794 A BR 9404456 A CN 1108044 A ,B DE 59406366 D1 DK 655197 T3 EP 0655197 A1 ES 2117748 T3 GR 3027662 T3 HU 71631 A2 IL 111625 A JP 7187927 A NZ 264906 A RU 2155482 C2 US 5476845 A ZA 9409053 A		18-05-1995 15-07-1998 02-01-1997 01-06-1995 11-07-1995 13-09-1995 06-08-1998 01-02-1999 31-05-1995 16-08-1998 30-11-1998 29-01-1996 30-10-1998 25-07-1995 28-10-1996 10-09-2000 19-12-1995 20-07-1995
WO 02091828	A	21-11-2002		US 6355675 B1 EP 1395115 A1 WO 02091828 A1		12-03-2002 10-03-2004 21-11-2002
US 5597840	A	28-01-1997		KEINE		
US 5731264	A	24-03-1998		AU 4673897 A WO 9816102 A1		11-05-1998 23-04-1998
US 4415355	A	15-11-1983		KEINE		
US 2003083201	A1	01-05-2003	JP	2003128501 A		08-05-2003
WO 9965301	A	23-12-1999		AT 258008 T AU 3776999 A CA 2335047 A1 DE 69914327 D1 DK 1087658 T3 EP 1087658 A1 WO 9965301 A1		15-02-2004 05-01-2000 23-12-1999 26-02-2004 10-05-2004 04-04-2001 23-12-1999
EP 0235773	A	09-09-1987	EP	0235773 A1		09-09-1987
EP 1025757	A	09-08-2000	EP	1025757 A1		09-08-2000
EP 1023837	A	02-08-2000	EP	1023837 A2		02-08-2000